



<p>(51) 国際特許分類 C07C 63/06, 51/43, B01D 9/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/14420</p> <p>(43) 国際公開日 1998年4月9日(09.04.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03472</p> <p>(22) 国際出願日 1997年9月29日(29.09.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/258722 1996年9月30日(30.09.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒104 東京都中央区新川二丁目31番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 桑原弘行(KUWAHARA, Hiroyuki)(JP/JP) 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井4-7-2-101 Fukuoka, (JP) 有福裕二(ARIFUKU, Yuji)(JP/JP) 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井4-7-6-202 Fukuoka, (JP) 堀部和義(HORIBE, Kazuyoshi)(JP/JP) 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井4-6-14-404 Fukuoka, (JP) 野間修匡(NOMA, Nobumasa)(JP/JP) 〒807 福岡県遠賀郡水巻町大字頃末1472-48 Fukuoka, (JP) 竹内正和(TAKEUCHI, Masakazu)(JP/JP) 〒824 福岡県行橋市二塚851-9 Fukuoka, (JP)</p>	<p>河野春喜(KAWANO, Haruki)(JP/JP) 〒803 福岡県北九州市小倉北区中井4-6-14-702 Fukuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 成瀬勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.) 〒105 東京都港区西新橋2丁目11番5号 呉ビル5階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CN, EE, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: METHOD OF REFINING BENZOIC ACID</p> <p>(54) 発明の名称 安息香酸の精製方法</p> <p>(57) Abstract Crystals of crude benzoic acid whose volume density is not less than 0.2 g/cm³ and whose average particle diameter is not less than 0.3 mm are put from above into a continuous crystallizer having a stirrer and a heating means and the crude benzoic acid crystals which descend inside the crystallizer and melt produced by the heat of the heating means are brought into counterflow contact with each other for refining. The refined benzoic acid is drained out of the bottom of the crystallizer as melt, and the mother liquor is taken out of the top of the crystallizer to obtain refined benzoic acid with a purity of not less than 99.9 % continuously. In such a way, high purity benzoic acid can be continuously obtained with high efficiency and with relatively simple apparatus.</p> <div data-bbox="1185 1218 1477 1848"> </div>		

嵩密度 0.2 g/cm^3 以上及び平均粒径 0.3 mm 以上とした粗安息香酸の結晶を、攪拌機と加熱手段とを備えた連続晶析装置の上部からこの装置内部に装入し、装置内部を降下する粗安息香酸の結晶と上記加熱手段で加熱されて生じた融解液とを向流接触させて精製し、精製された安息香酸を装置下部より融解液として抜き出すと共に、装置上部から母液を抜き出すことにより、 99.9% 以上の精製安息香酸を連続的に得る安息香酸の精製方法である。このような方法により、比較的簡単な設備で、効率良く、高純度の安息香酸を連続的に得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	モザンビーク共和国	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	モザンビーク	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	メニエン	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	ネーデルラント	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セント・ルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書
安息香酸の精製方法
技 術 分 野

本発明は、安息香酸の精製方法に関する。

背 景 技 術

安息香酸はトルエンを酸化する方法等により得ることができる。例えば、トルエンを液相酸化する方法では、40%程度の収率で安息香酸が得られることが報告されている。このような方法で得られる安息香酸は、事前にトルエン等の低沸点物を除去した後であっても、少量の不純物を含んでいる。この不純物は、ベンズアルデヒド、ベンジルアルコール、安息香酸エステル、ビフェニル類、p-フェニル安息香酸、無水フタル酸、トルイル酸等であるが、臭気や着色の問題を引き起こすため、製品の安息香酸からは除去することが望まれる。

安息香酸の精製方法としては、硫酸で処理し、次いで精留する方法（特公昭61-25013号公報）、不活性ガス中で気化させ、これを特定の条件下で析出させる方法（特公昭57-118999号公報）、脂肪族アミンの存在下に蒸留する方法（特公平6-43367号公報）、超臨界抽出法により精製する方法（特開昭61-130257号公報）等の方法が知られているが、いずれの方法も精製効率、精製設備、精製費用等の何らかの点で満足すべきものとはいえないものであった。

また、結晶性固体の精製方法として再結晶法等の晶析による方法も知られているが、この方法も上記と同様の

問題があり、工業的に優れた方法とはいえないものであった。

本発明の目的は、比較的簡単な設備で、効率良く、しかも、高純度の安息香酸を連続的に得ることができる安息香酸の精製方法を提供することにある。

発 明 の 開 示

すなわち、本発明は、嵩密度 0.2 g/cm^3 以上及び平均粒径 0.3 mm 以上として粗安息香酸の結晶を、攪拌機と加熱手段とを備えた連続晶析装置の上部からこの装置内部に装入し、装置内部を降下する粗安息香酸の結晶と上記加熱手段で加熱されて生じた融解液とを向流接触させて精製し、精製された安息香酸を装置下部より融解液として抜き出すと共に、装置上部から母液を抜き出すことを特徴とする安息香酸の精製方法である。

本発明で精製する粗安息香酸は、トルエンの液相酸化で得られた反応生成物から固形分及びトルエン等の低沸点分を除去したもの等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、粗安息香酸は純度が 90% 以上、好ましくは 95% 以上であることがよい。

粗安息香酸は、嵩密度を 0.2 g/cm^3 以上、好ましくは 0.3 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.4 g/cm^3 以上で 0.8 g/cm^3 以下とした結晶として使用する。このような結晶は、例えば粗安息香酸をフレーカドラムで融解、析出、掻き取り等を行うことにより得ることができる。そして、この粗安息香酸の大きさは平均粒径が 0.3 mm 以上、好ましくは 0.5 mm 以上、より好ましくは 1 mm

以上で 10 mm 以下とすることがよい。もちろん、これは平均の値であるので粉末や粗大粒が混在しうることは当然である。しかしながら、粒径が 30 mm を超えるような粗大粒は可及的に除くことがよいが、厚みが 1 mm 以下のように薄いものであれば 100 mm 程度であっても差し支えない。以上のような意味から、形状についてはフレーク状であることが好ましい。

なお、本発明でいう嵩密度は、1000 cc のメスシリンダに安息香酸の結晶 100 g を入れ、これにバイブレータで 30 秒間振動を加えたのち、メスシリンダの目盛りを読むという方法で測定したものである。また、平均粒径は、平均的な粒子を幾つか取り出し、その縦 (x)、横 (y)、高さ (z) を測定し、 $(x + y + z) / 3$ の式で計算した値の平均値である。

本発明で使用する攪拌機を備えた連続晶析装置は、上部に原料装入口と母液抜き出し口とを有し、下部に加熱手段と製品抜き出し口とを有する堅型塔形式の晶析装置であればよく、各種のものを使用することができるが、特公昭 58-46322 号公報や「アロマテイクス」第 37 巻 (1985) 第 109 ~ 127 頁に記載されたような装置やこれを一部改良したものが好ましい。特に、このような装置から上部の冷却手段を取り除いたようなものが好ましい。

図面の簡単な説明

第 1 図は、連続晶析装置の一例を示す概念図である。

符号の説明

- 1 … 装置本体 2 … 攪拌機 3 … 原料装入口
4 … 母液抜き出し口 5 … 加熱手段
6 … 製品抜き出し口 7 … 駆動用モータ

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を図面を参照しつつ説明する。

図1は、縦型塔式連続晶析装置の一例を示すものであって、内部に攪拌機2を備えた装置本体1の上部には原料装入口3と母液抜き出し口4とが設けられており、また、装置本体1の下部には加熱手段5と製品抜き出し口6とが設けられている。なお、符号7は攪拌機2の駆動用モータである。

ここで、攪拌機2は同一平面内の攪拌を主として行うものであることが好ましい。上下方向に激しく攪拌を行うようなものは、温度勾配等を乱すことになる。このような晶析装置においては、通常、上部は母液層、中段から下部にかけては結晶と液が混在するスラリー層となっており、上部から下部に向かって温度が高くなる温度勾配を有している。

所定の密度と粒径にされた原料の粗安息香酸の結晶は、原料装入口3から装入される。装入された原料は、ゆっくり沈降し、母液と接触して一部融解し、結晶化しながらスラリー層に達する。スラリー層では還流液と接触して融解し、また、再結晶による精製が行われ、順次、純度が高められた結晶は沈降し、不純物は還流液、すなわち母液に移行する。精製された結晶は、装置本体1の下部に設けられた加熱手段5により融解され、一部は製

品として製品抜き出し口 6 から抜き出され、一部は還流液として上昇する。

本発明では、原料として所定の密度と粒径の粗安息香酸の結晶を装入するが、これを液状で装入したり、所定の密度や粒径に満たない固体で装入したりすると、母液層とスラリー層との区別をはっきりとさせることが困難となり、所定の温度勾配が得られず、安定運転が不可能となる。これは、いままで安息香酸が晶析法では精製することが行われなかったという大きな理由であると思われる。また、所定の密度と平均粒径をもったものであれば、スラリー状として装入することもできる。

晶析装置の運転条件は、原料の純度や装置の形状、大きさ等によっても変化するが、装置本体 1 の下部の温度が約 122℃、上部の温度が約 110～120℃、中段の温度がその中間の温度となるように制御することが好ましい。このような所定の温度勾配を設けるため、例えば、装置本体 1 の周囲をジャケット等で囲んで加熱又は冷却してもよいが、保温するだけでも十分である。しかし、装置本体 1 の周囲、特に上部の周囲を冷却することは細かい結晶が析出しやすい等の問題が起きやすい。また、本発明では原料を結晶の形で装入するので、その融解熱で母液又は還流液を冷却し、再結晶化を生じさせるという利点がある。従って、装入する原料は常温であっても何ら問題はない。

本発明では、原料として所定の密度と平均粒径の粗安息香酸の結晶を装入するので、これは母液層を順調に沈

降してスラリー層に達すると共に、装置内で発生する微細な結晶を抑え込むようにかぶさり、スラリー層と母液層との間の区別をはっきりとさせる。そして、攪拌機の攪拌効果により、結晶と還流液の接触が促進され、精製効率を高めることになると考えられる。

実施例 1

晶析装置として、図 1 に示すような形状であって、直径（塔径）50 mm 及び高さ（塔高）600 mm の装置本体 1 の内部に、攪拌軸に対して垂直方向に棒状の攪拌翼を 50 mm 間隔で取り付けて構成した攪拌機 2 を備えた堅型塔式連続晶析装置を用いた。

また、原料の粗安息香酸の結晶としては、トルエンの液相酸化で得られた粗安息香酸をフレーカドラムでフレーク状にして得られた嵩密度 0.45 g/cm^3 、厚み 0.45 mm、平均径 5.0 mm、及び純度 98% のものを用いた。

上記原料の粗安息香酸の結晶を原料装入口 3 から 400 g/h で装置本体 1 内に装入し、定常状態での装置本体 1 上部の母液層の高さを約 150 mm、中段から下部にかけてのスラリー層の高さを約 400 mm とし、攪拌機 2 の回転数を 50 rpm として運転を行った。上部の温度は 118°C 、中段の温度は 119°C 、下部の温度は 122°C であった。

製品抜き出し口 6 から精製された安息香酸の融解液を製品として 200 g/h で抜き出し、母液抜き出し口 4 からは母液を 200 g/h で抜き出した。製品の純度は

99.99%であり、母液中の安息香酸濃度は96%であった。

実施例 2

攪拌機2の回転数を100rpm、原料装入口3からの原料装入量を500g/h、製品抜き出し口6からの精製された安息香酸の融解液の抜き出し量を350g/hとした以外は、上記実施例1と同様にして精製操作を行った。得られた製品の純度は99.97%であった。

なお、精製操作中、装置本体1の上部の温度は116℃、中段の温度は119℃、下部の温度は122℃であった。

実施例 3

攪拌機2の回転数を100rpm、原料装入口3からの原料装入量を500g/h、製品抜き出し口6からの精製された安息香酸の融解液の抜き出し量を400g/h、母液抜き出し口4からの母液の抜き出し量を200g/hとし、かつ、抜き出された母液の半分100g/hを原料装入口3から装置本体1内に戻した以外は、上記実施例1と同様にして精製操作を行った。得られた製品の純度は99.95%であった。

なお、精製操作中、装置本体1の上部の温度は113℃、中段の温度は118℃、下部の温度は122℃であった。

実施例 4

フレーク状にした原料（嵩密度0.45g/cm³、厚み0.3mm、平均径0.7mm、純度98%）を用い、原料

装入口 3 からの原料装入量を 3 0 0 g / h、製品抜き出し口 6 からの精製された安息香酸の融解液の抜き出し量を 1 5 0 g / h とした以外は、上記実施例 1 と同様にして精製を行った。得られた製品の純度は 9 9 . 9 9 % であった。

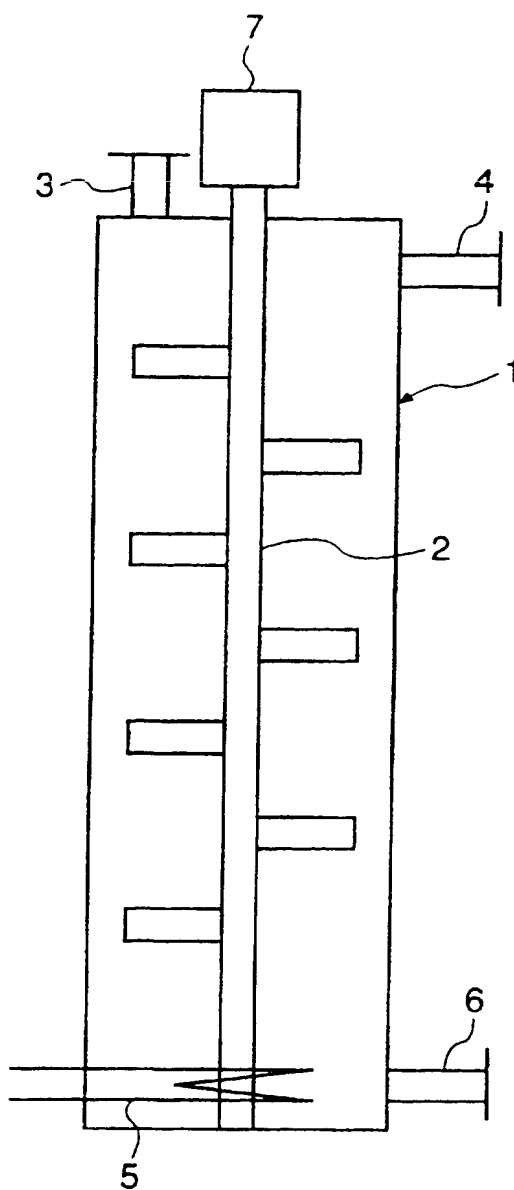
産業上の利用可能性

本発明の精製方法によれば、比較的簡易な設備で、しかも安価な運転費用で純度 9 9 . 9 % 以上の安息香酸を容易に得ることができ、工業的に極めて有効な方法である。

請 求 の 範 囲

(1) 高密度 0.2 g/cm^3 以上及び平均粒径 0.3 mm 以上とした粗安息香酸の結晶を、攪拌機と加熱手段とを備えた連続晶析装置の上部からこの装置内部に装入し、装置内部を降下する粗安息香酸の結晶と上記加熱手段で加熱されて生じた融解液とを向流接触させて精製し、精製された安息香酸を装置下部より融解液として抜き出すと共に、装置上部から母液を抜き出すことを特徴とする安息香酸の精製方法。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C63/06, C07C51/43, B01D9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07C63/06, C07C51/43, B01D9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 57-99301, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), June 21, 1982 (21. 06. 82), Claims; Examples; Fig. 1 (Family: none)	1
Y	JP, 6-91103, A (Tsukishima Kikai Co., Ltd.), April 5, 1994 (05. 04. 94), Claims; Par. No. (0058); Fig. 1 (Family: none)	1
Y	JP, 59-66305, A (Tsukishima Kikai Co., Ltd., and another), April 14, 1984 (14. 04. 84), Claims; drawings & EP, 105524, A1 & BR, 8305483, A & ES, 8503963, A & US, 4588414, A	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 8, 1997 (08. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

December 24, 1997 (24. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ C07C63/06, C07C51/43, B01D9/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ C07C63/06, C07C51/43, B01D9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 57-99301, A (日本化薬株式会社) 21. 6月, 1982 (21. 06. 82) 特許請求の範囲, 実施例, 第1図 (ファミリーなし)	1
Y	JP, 6-91103, A (月島機械株式会社) 5. 4月, 1994 (05. 04. 94) 特許請求の範囲, 段落 (0058), 第1図 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 97

国際調査報告の発送日

24.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩瀬 真紀子

印

4H

2115

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 59-66305, A (月島機械株式会社, 外1名) 14. 4月, 1984 (14. 04. 84) 特許請求の範囲, 図面 & EP, 105524, A1 & BR, 8305483, A & ES, 8503963, A & US, 4588414, A	1

